

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

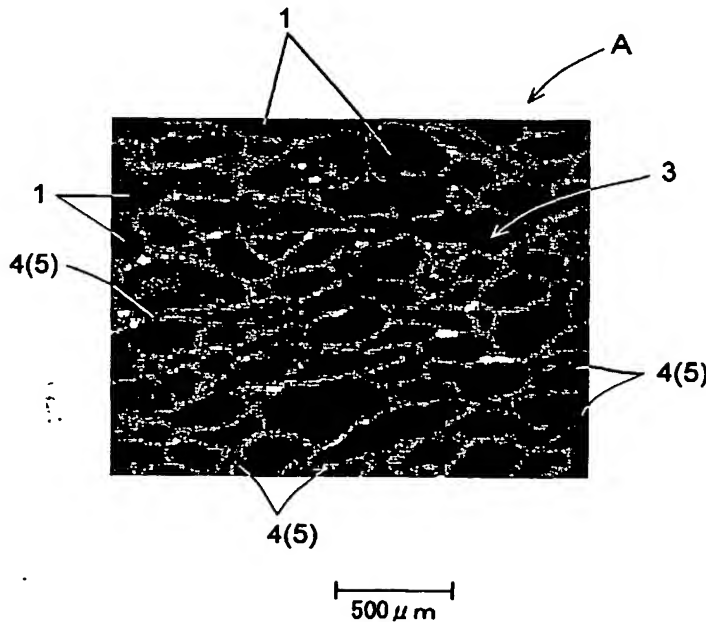
(10) 国際公開番号  
WO 2004/035860 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 18/16, H01M 4/86  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013448  
(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-306152  
2002 年 10 月 21 日 (21.10.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 清川メッキ工業株式会社 (KIYOKAWA PLATING INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒918-8515 福井県 福井市 和田中一丁目 4 1 4 番地 Fukui (JP). 株式会社田中化学研究所 (TANAKA CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒910-3131 福井県 福井市 白方町 4 5 字 砂浜割 5 番 1 0 Fukui (JP). 日華化学株式会社 (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県 福井市 文京四丁目 2 3 番 1 号 Fukui (JP). 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 Osaka (JP).  
(71) 出願人 および  
(72) 発明者: 高島 正之 (TAKASHIMA, Masayuki) [JP/JP]; 〒910-0011 福井県 福井市 経田一丁目 1 0 5 番 3 号 Fukui (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 米沢 晋 (YONEZAWA, Susumu) [JP/JP]; 〒910-0062 福井県 福井市 灯明寺町 5 2-2 0-3 Fukui (JP). 松村 勇一 (MATSUMURA, Yuichi) [JP/JP]; 〒918-8236 福井県 福井市 和田中一丁目 1 5 1 8 Fukui (JP).

[続葉有]

(54) Title: METAL RESIN COMPOSITE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属樹脂複合体とその製造方法



(57) Abstract: A multiplicity of granules (1) comprising a thermoplastic resin having its surface clad with metal (4) are integrally joined to each other under pressure. Mass of joined granules (3) carries the metal (4) in matrix form in the three-dimensional directions.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/035860 A1



(74) 代理人: 北村 修一郎 (KITAMURA, Shuichiro); 〒531-0072 大阪府 大阪市 北区豊崎五丁目 8 番 1 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 表面に金属 (4) を担持させた熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体 (1) どうしを圧接して一体接合されており、その接合された粉粒体群 (3) に金属 (4) を三次元方向にマトリクス状に担持してある。

## 明 細 書

## 金属樹脂複合体とその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、金属樹脂複合体とその製造方法に関する。

## 背景技術

金属樹脂複合体の一例として、例えば抗菌性樹脂があり、この抗菌性樹脂では、  
10 無機酸化物に金属を担持している担持体粒子を樹脂中に分散させてある（例えば、特開平10-7916号公報参照）。

前記従来の金属樹脂複合体は、無機酸化物に金属を担持している担持体粒子を樹脂中に分散させてあるために、担持体粒子と樹脂との比重の違いなどに起因して、金属が担持体粒子と共に樹脂中に偏在し易く、均一な物性を確保しにくい欠点がある。  
15

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであって、物性を均一に確保し易い金属樹脂複合体とその製造方法を提供することを目的とする。

## 発明の開示

20 本発明に係る金属樹脂複合体の第1特徴構成は、熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体どうしが一体接合されており、その接合された粉粒体群に金属を三次元方向にマトリクス状に担持してある点にある。

つまり、この構成によれば、一体接合された粉粒体群に金属を三次元方向にマトリクス状に担持してあるので、金属樹脂複合体の全体に金属も樹脂も偏り無く  
25 分散しており、金属樹脂複合体の物性を均一に確保し易い。

本発明に係る金属樹脂複合体の第2特徴構成は、前記熱可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリアミド、ポリスルホン、AS樹脂、ポリスチレン、塩化ビニリデン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル、メチルペンテン樹脂、お

よび、メタクリル酸樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつである点である。

つまり、この構成によれば、金属樹脂複合体の物性をより均一に確保し易い。

本発明に係る金属樹脂複合体の製造方法の第1特徴手段は、第1特徴構成の金属樹脂複合体の製造方法であって、前記粉粒体の表面に金属を担持させ、前記金属を担持させた多数の粉粒体どうしを圧接して一体接合する点にある。

つまり、この手段によれば、粉粒体毎に、表面に金属を予め担持させておいて、その金属を担持させた多数の粉粒体どうしを圧接して一体接合するので、担持体粒子と樹脂との比重の違いなどにかかわらず、金属を樹脂中に均一に分散させ易くて、物性が均一な金属樹脂複合体を容易に製造でき、薄くて柔軟性がある導電性成形体でも、容易に製造できる。

本発明に係る金属樹脂複合体の製造方法の第2特徴手段は、前記粉粒体の表面に無電解金属メッキを施すことにより金属皮膜を形成して、前記粉粒体の表面に金属を担持させる点にある。

つまり、この手段によれば、従来の無電解金属メッキ用の設備を使用して低コストで製造できる。

本発明に係る金属樹脂複合体の製造方法の第3特徴手段は、前記粉粒体の表面に、金属化合物を溶解すると共に金属以外の微粒子を分散させた溶液中で無電解メッキを施すことにより、前記金属以外の微粒子を包含した金属皮膜を形成して、前記粉粒体の表面に金属を担持させる点にある。

つまり、この手段によれば、従来の無電解金属メッキ用の設備を使用して低コストで製造できるとともに、金属以外の微粒子を包含した金属皮膜を形成した多数の粉粒体どうしを圧接して一体接合するので、金属以外の微粒子の特性や物性を備えさせることも可能になる。

本発明に係る金属樹脂複合体の製造方法の第4特徴手段は、第1特徴構成の金属樹脂複合体の製造方法であって、前記粉粒体の表面に無電解金属メッキを施すことにより金属皮膜を形成して、前記粉粒体の表面に金属を担持させ、その金属皮膜の表面に、金属化合物を溶解すると共に金属以外の微粒子を分散させた電解液中で電解メッキを施すことにより、前記金属以外の微粒子を包含した金属の電解メッキ皮膜を形成し、前記金属皮膜と前記電解メッキ皮膜とを形成した多数の

粉粒体どうしを圧接して一体接合する点にある。

つまり、この手段によれば、粉粒体毎に、表面に金属を予め担持させておいて、その金属を担持させた多数の粉粒体どうしを圧接して一体接合するので、担持粒子と樹脂との比重の違いなどにかかわらず、金属を樹脂中に均一に分散させ易くて、物性が均一な金属樹脂複合体を容易に製造でき、薄くて柔軟性がある導電性成形体でも、容易に製造できる。

また、粉粒体の表面に金属を担持させるにあたって、粉粒体の表面に無電解金属メッキを施すことにより金属皮膜を形成するので、従来の無電解金属メッキ用の設備を使用して、低コストで製造できる。

10    その上、金属皮膜の表面に、金属化合物を溶解すると共に金属以外の微粒子を分散させた電解液中で電解メッキを施すことにより、金属以外の微粒子を包含した金属の電解メッキ皮膜を形成し、金属皮膜と電解メッキ皮膜とを形成した多数の粉粒体どうしを圧接して一体接合するので、金属以外の微粒子の特性や物性を備えさせることも可能になり、例えば、フッ素系化合物の微粒子を包含した金属  
15    の電解メッキ皮膜を形成することにより、金属樹脂複合体表面に、フッ素系化合物の微粒子を介して、固体高分子型電解質膜としての水素イオン導電性を備えたフッ素樹脂系イオン交換膜に接合させ易く、フッ素樹脂系イオン交換膜の両側に燃料電池用電極としての金属樹脂複合体を一体接合して、フッ素樹脂系イオン交換膜の自立性を補助してある固体高分子型燃料電池（PEFC）用の電解質複合  
20    体の製造に好適の金属樹脂複合体を容易に製造できる。

本発明に係る金属樹脂複合体の製造方法の第5特徴手段は、前記粉粒体の粒径が、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ である点である。

つまり、この手段によれば、各種寸法形状の金属樹脂複合体を精度良く製造することができる。

25    本発明に係る金属樹脂複合体の製造方法の第6特徴手段は、前記金属皮膜が、Ni皮膜、Ni系合金皮膜、Ni系複合皮膜、Cu皮膜、Cu系合金皮膜、Cu系複合皮膜、Au皮膜、Pt皮膜、Pt系合金皮膜、Pd皮膜、Rh皮膜、および、Ru皮膜の群の中から選ばれたひとつの皮膜である点である。

つまり、この手段によれば、樹脂中に均一に分散させ易くて、物性が均一な金属樹脂複合体を容易に製造でき、薄くて柔軟性がある導電性成形体でも、容易に製造できる。

- 本発明に係る金属樹脂複合体の製造方法の第7特徴手段は、前記金属皮膜が、
- 5 Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-Bの群の中から選ばれたひとつの皮膜である点である。

つまり、この手段によれば、物性が均一な金属樹脂複合体を容易に製造できる。

- 本発明に係る金属樹脂複合体の製造方法の第8特徴手段は、前記金属以外の微粒子が、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリ
- 10 プロピレン (PP)、ABS樹脂、ポリアミド (PA)、ポリスルフォン (PSU)、AS樹脂、ポリスチレン (PS)、塩化ビニリデン樹脂 (PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル (PFE)、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素 (C)、触媒担持微粒子、及び、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつである点である。

- 15 つまり、この手段によれば、上記化合物からなる微粒子の特性や物性を金属樹脂複合体に備えさせることができる。

#### 図面の簡単な説明

- 第1図は、金属樹脂複合体の金属顕微鏡写真 (断面) であり、
- 20 第2図は、第1実施形態の製造方法を説明する模式図であり、
- 第3図は、多孔質の金属皮膜を表面に形成してある粉粒体の顕微鏡写真であり、
- 第4図は、第2実施形態の製造方法を説明する模式図であり、
- 第5図は、第3実施形態の製造方法を説明する模式図である。

#### 25 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

##### 〔第1実施形態〕

第1図は、本発明による金属樹脂複合体Aの断面の金属顕微鏡写真を示し、熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体1どうしが、第2図に模式的に示すように、粉

粒体 1 間に通気路 2 が形成されように一体接合されており、その接合された粉粒体群 3 に金属 4 を三次元方向にマトリクス状に担持して導電性を備えさせてある。

前記金属樹脂複合体 A の製造方法を説明する。

第 2 図は、粒径が  $0.1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$  の粉粒体 1 の表面に多孔質の金属皮膜 5 を形成した場合を模式的に示し、粉粒体 1 の表面に無電解金属メッキを施すことにより多孔質の金属皮膜 5 を形成して、粉粒体 1 の表面に金属を担持させる (第 2 図 (a)、(b))。

そして、金属皮膜 5 を表面に形成した多数の粉粒体 1 どうしを、平板プレス、冷間等方圧加圧 (CIP)、熱間等方圧加圧 (HIP)、ロールプレス、常温プレス、ホットプレス等の成形方法で圧力や温度を制御しながら圧接して、樹脂どうしを結着させることにより一体接合し (第 2 図 (c))、導電性も強度も優れた金属樹脂複合体 A を製造する。

前記粉粒体 1 を構成している熱可塑性樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ABS 樹脂、ポリアミド (PA)、ポリスルフォン (PSU)、AS 樹脂、ポリスチレン (PS)、塩化ビニリデン樹脂 (PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA 樹脂、ポリフェニレンエーテル (PFE)、メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつであり、所望の形状に容易に成形できるので、 $10 \mu\text{m} \sim 10 \text{mm}$  の任意の厚さに成形することが可能である。

前記金属皮膜 5 は、Ni 皮膜、Ni 系合金皮膜、Ni 系複合皮膜、Cu 皮膜、Cu 系合金皮膜、Cu 系複合皮膜、Au 皮膜、Pt 皮膜、Pt 系合金皮膜、Pd 皮膜、Rh 皮膜、および、Ru 皮膜の群の中から選ばれたひとつの皮膜であっても、又は、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-B の群の中から選ばれたひとつの皮膜であっても良い。

第 3 図は、多孔性ニッケル皮膜 5 を表面に形成してある粉粒体 1 の顕微鏡写真であり、このように金属皮膜 5 をニッケル (Ni) で形成してあれば、銅などに比べて耐食性が高く、水素の電気化学反応に対して触媒としても働きうるので、固体高分子型燃料電池用の電極材料として好適に使用できる。

〔第 2 実施形態〕

第4図は金属樹脂複合体Aの製造方法の別実施形態を模式的に示し、粒径が0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$  の粉粒体1の表面に無電解金属メッキを施すことにより連続した金属皮膜5を形成して、粉粒体1の表面に金属を担持させる(第4図(a)、(b))。

5      そして、その金属皮膜5を表面に形成した多数の粉粒体1どうしを、平板プレス、冷間等方圧加圧(CIP)、熱間等方圧加圧(HIP)、ロールプレス、常温プレス、ホットプレス等の成形方法で圧力や温度を制御しながら圧接して、樹脂どうしを結着させて一体接合し(第2図(c))、導電性も強度も優れた金属樹脂複合体Aを製造する。

10      尚、上記加圧による圧接の際には、金属皮膜5が粉粒体1の外周面に、隙間無く被っている場合は、加圧により金属皮膜5に亀裂が生じて樹脂どうしが結着するもので、金属間に隙間がある状態で金属皮膜5を形成している場合は、隙間に露出した樹脂部分どうしが加圧により結着する。

その他の構成は、第1実施形態と同様である。

15      〔第3実施形態〕

図示しないが、粉粒体1の表面に、金属化合物を溶解すると共に金属以外の微粒子、例えば、樹脂微粒子を分散させた溶液中で無電解メッキを施すことにより、樹脂微粒子を包含した金属皮膜5を形成して、その樹脂微粒子を包含した金属皮膜5を表面に形成した多数の粉粒体1どうしを、平板プレス、冷間等方圧加圧(CIP)、熱間等方圧加圧(HIP)、ロールプレス、常温プレス、ホットプレス等の成形方法で圧力や温度を制御しながら圧接することにより、樹脂どうしを結着させて一体接合し、樹脂微粒子の特性や物性を備え、導電性も強度も優れた金属樹脂複合体Aを製造しても良い。

25      尚、前記金属以外の微粒子とは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ABS樹脂、ポリアミド(PA)、ポリスルフォン(PSU)、AS樹脂、ポリスチレン(PS)、塩化ビニリデン樹脂(PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル(PFE)、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素(C)、触媒担持微粒子、及び、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつである。



その他の構成は、第1実施形態と同様である。

〔第4実施形態〕

第5図は金属樹脂複合体Aの製造方法の別実施形態を模式的に示し、粒径が、  
0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$  の粉粒体1の表面に無電解金属メッキを施すことによ  
5 り連続した金属皮膜5を形成して、粉粒体1の表面に金属を担持させ(第5図(a)、  
(b))、更に、その金属皮膜5の表面に、フッ素系化合物の微粒子(金属以外の  
微粒子)6を分散させたピロリン酸浴中で電解メッキを施すことにより、フッ素  
系化合物の微粒子6を包含した金属の電解メッキ皮膜7を形成する(第5図(c))。

尚、電解メッキ皮膜7を形成する方法については、特開平9-106817号  
10 公報に詳細に記載されているので、その説明は省略する。

そして、内側の金属皮膜5と外側の電解メッキ皮膜7とを表面に形成した多数  
の粉粒体1どうしを、平板プレス、冷間等方圧加圧(CIP)、熱間等方圧加圧(H  
IP)、ロールプレス、常温プレス、ホットプレス等の成形方法で圧力や温度を制  
御しながら圧接して、金属皮膜5と電解メッキ皮膜7とに亀裂を生じさせること  
15 により樹脂どうしを結着させて一体接合し(第5図(d))、導電性も強度も優れた  
金属樹脂複合体Aを製造する。

本実施形態では、金属皮膜5の表面にフッ素系化合物の微粒子6を包含した電  
解メッキ皮膜7を形成した多数の粉粒体1どうしを一体接合するので、例えば、  
電解メッキ皮膜7に包含しているフッ素系化合物の微粒子6を介して、固体高分  
20 子型電解質膜としての水素イオン導電性を備えたフッ素樹脂系イオン交換膜に接  
合させ易く、フッ素樹脂系イオン交換膜の両側に、燃料電池用電極としての金属  
樹脂複合体Aを一体接合して、フッ素樹脂系イオン交換膜の自立性を補助してあ  
る固体高分子型燃料電池(PEFC)用の電解質複合体を容易に製造できる。

その他の構成は、第1実施形態と同様である。

25 〔その他の実施形態〕

本発明による金属樹脂複合体とその製造方法は、熱可塑性樹脂からなる多数の  
粉粒体どうしが、粉粒体間に通気路が形成されるように一体接合しても、粉粒体  
間に通気路が形成されないように一体接合しても良い。

〔実施例〕

## 〔第 1 実施例〕

熱可塑性樹脂としてポリテトラフルオロエチレン (P T F E) を選択し、平均  
 粒径が  $20 \mu\text{m}$  の P T F E 粉粒体 1 に対して、表面処理剤としてフッ素系カチオ  
 ン界面活性剤を使用して表面調整処理を行った。具体的には、P T F E 粉粒体 1  
 5 を  $70^\circ\text{C}$  の  $0.75 \text{ g/L}$   $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{N}^+]\text{I}^-$  水  
 溶液中で 10 分間攪拌したのち十分に水洗した。なお、表面処理剤としては、フ  
 ッ素系カチオン界面活性剤以外にも、フッ素系以外のカチオン界面活性剤、アニ  
 オン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などを使用することができる。

その表面処理後の P T F E 粉粒体 1 に対して、センシタイザーによる敏感性付  
 与処理、十分な水洗、アクチベーターによる触媒付与処理、十分な水洗の工程を  
 10 2 回繰り返して、表面を触媒活性化した。なお、表面の触媒活性化は、上述した  
 方法以外にも、例えば、キャタリスト付与工程と薄い酸による活性化処理工程を  
 繰り返すことによって行うことができる。

つぎに、無電解 N i メッキによって、その P T F E 粉粒体 1 の表面に金属皮膜  
 15 5 を形成した。その N i メッキ液の浴組成および条件を下記の表 1 に示す。

表 1

硫酸ニッケル	$15 \text{ g/L}$
次亜リン酸ナトリウム	$14 \text{ g/L}$
水酸化ナトリウム	$8 \text{ g/L}$
グリシン	$20 \text{ g/L}$
p H	9.5
浴温	$60^\circ\text{C}$
攪拌時間	40 分

無電解 N i メッキ処理を行った後、その P T F E 粉粒体 1 に対して、更に、特  
 25 開平 9-106817 に開示されたメッキ装置を使用して電解 N i メッキを行っ  
 た。その N i メッキ液の浴組成および条件を下記の表 2 に示す。

表 2

スルファミン酸ニッケル	350 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	40 g/L
pH	4.5
電流密度	10 A/dm <sup>2</sup>
浴温	50℃
陽極	Ni板
攪拌時間	60分

- 5
- 10 電解Niメッキ処理を行った後、十分に水洗し真空減圧乾燥を1時間行った。  
なお、メッキ量は65.2重量%、平均メッキ膜厚は0.35μmであった。
- このようにして得たNiメッキPTFE粉粒体に対して、片面を凹凸状に加工した金型を用いて平板プレスにて300℃、100MPaで5分間、真空脱気しながら加圧成形して、片面が凹凸状、他の片面が平面状の長さ40mm、幅40
- 15 mm、厚さ1mmの成形体（金属樹脂複合体A）を得た。その成形体の断面を観察したところ、通気性を有する多孔質であることが確認された。

〔第2実施例〕

- 熱可塑性樹脂としてメタクリル酸樹脂の一例であるポリメチルメタアクリレート（PMMA）を選択し、平均粒径が10μmのPMMA粉粒体1に対して、第
- 20 1実施例と同様の表面調整処理を行い、かつ、無電解Ni-PTFEメッキを行って、PMMA粉粒体1の表面に金属皮膜5を形成した。そのNi-PTFEメッキ液の浴組成および条件を下記の表3に示す。

表 3

硫酸ニッケル	15 g/L
次亜リン酸ナトリウム	14 g/L
水酸化ナトリウム	8 g/L
グリシン	20 g/L
PTFE (粒径0.3 μm)	15 g/L
界面活性剤	0.5 g/L
pH	9.5
浴温	90℃
攪拌時間	40分

無電解Ni-PTFEメッキ処理を行った後、十分に水洗し真空減圧乾燥を5時間行った。なお、メッキ量は59.1重量%、平均メッキ膜厚は0.32 μmであった。

このようにして得た導電性微粒子をステンレス板に薄く敷き詰め、空気雰囲気中、300℃、線圧44.1 kN/cmでロールプレスし、長さ40 mm、幅40 mm、厚さ100 μmの成形体（金属樹脂複合体A）を得た。

#### 〔第3実施例〕

熱可塑性樹脂としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を選択し、平均粒径20 μmのPTFE微粒子1に対して、第1実施例と同様の表面調整処理を行い、かつ、無電解Cu-PTFEメッキを行って、PTFE粉粒体1の表面に金属皮膜5を形成した。そのCu-PTFEメッキ液の浴組成および条件を下記の表4に示す。

表 4

硫酸銅	7 g/L
酒石酸ナトリウムカリウム	20 g/L
水酸化ナトリウム	10 g/L
ホルマリン	4 ml/L
pH	12
浴温	30℃
攪拌時間	ホルマリン1 mLにつき10分間

メッキ液はまず表 1 中のホルマリン以外の薬剤を用いて建浴し、メッキ液の中に P T F E 粒子 1 を挿入した後、攪拌しながらホルマリンを 1 m L ずつ添加した。ホルマリン投入の間隔は 1 0 分間とした。めっき終了後、十分水洗し真空減圧乾燥を 1 時間行った。メッキ量は 5 8 . 7 重量%、平均メッキ膜厚は 0 . 5 3  $\mu$  m であつた。

このようにして得た導電性微粒子を直径 2 0 m m、長さ 1 0 0 m m のゴム型に詰め込み、室温、3 9 2 M P a の圧力で冷間等方圧加圧 ( C I P ) 法により 1 時間加圧成形した。これをミクロトームを用いてスライスし、長さ 1 0 0 m m、幅 2 0 m m、厚さ 1 0 0  $\mu$  m の成形体 ( 金属樹脂複合体 A ) を得た。この成形体の一部を顕微鏡で観察した結果を第 1 図に示した。第 1 図から明らかなとおり、P T F E 粒子表面の無電解銅メッキ皮膜 5 は均一に析出しており、3 次元導電パスマトリクスを形成していることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

15 本発明に係る金属樹脂複合体は、固体高分子型燃料電池の電極材料として好適に使用できる。また、本発明に係る金属樹脂複合体の製造方法は、固体高分子型燃料電池 ( P E F C ) 用の電解質複合体の製造に好適の金属樹脂複合体を容易に製造できる。

20

25

## 請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体（１）どうしが一体接合されており、その接合された粉粒体群（３）に金属（４）を三次元方向にマトリクス状に担持してある金属樹脂複合体。
- 5 2. 前記熱可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ＡＢＳ樹脂、ポリアミド（ＰＡ）、ポリスルフォン（ＰＳＵ）、ＡＳ樹脂、ポリスチレン（ＰＳ）、塩化ビニリデン樹脂（ＰＶＤＣ）、フッ化ビニリデン樹脂、ＰＦＡ樹脂、ポリフェニレンエーテル（ＰＦＥ）、
- 10 メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつである請求項１記載の金属樹脂複合体。
3. 請求項１に記載の金属樹脂複合体の製造方法であって、  
前記粉粒体（１）の表面に金属（４）を担持させ、  
前記金属（４）を担持させた多数の粉粒体（１）どうしを圧接して一体接合する金属樹脂複合体の製造方法。
- 15 4. 前記粉粒体（１）の表面に無電解金属メッキを施すことにより金属皮膜（５）を形成して、前記粉粒体（１）の表面に金属（４）を担持させる請求項３記載の金属樹脂複合体の製造方法。
5. 前記粉粒体（１）の表面に、金属化合物を溶解すると共に金属以外の微粒子（６）を分散させた溶液中で無電解メッキを施すことにより、前記金属以外の微粒子（６）を包含した金属皮膜（５）を形成して、前記粉粒体（１）の表面に金属（４）を担持させる請求項３記載の金属樹脂複合体の製造方法。
- 20 6. 請求項１に記載の金属樹脂複合体の製造方法であって、  
前記粉粒体（１）の表面に無電解金属メッキを施すことにより金属皮膜（５）を形成して、前記粉粒体（１）の表面に金属（４）を担持させ、  
その金属皮膜（５）の表面に、金属化合物を溶解すると共に金属以外の微粒子（６）を分散させた電解液中で電解メッキを施すことにより、前記金属以外の微粒子（６）を包含した金属の電解メッキ皮膜（７）を形成し、  
前記金属皮膜（５）と前記電解メッキ皮膜（７）とを形成した多数の粉粒体（１）
- 25

どうしを圧接して一体接合する金属樹脂複合体の製造方法。

7. 前記粉粒体(1)の粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ である請求項3～6のいずれか1項記載の金属樹脂複合体の製造方法。

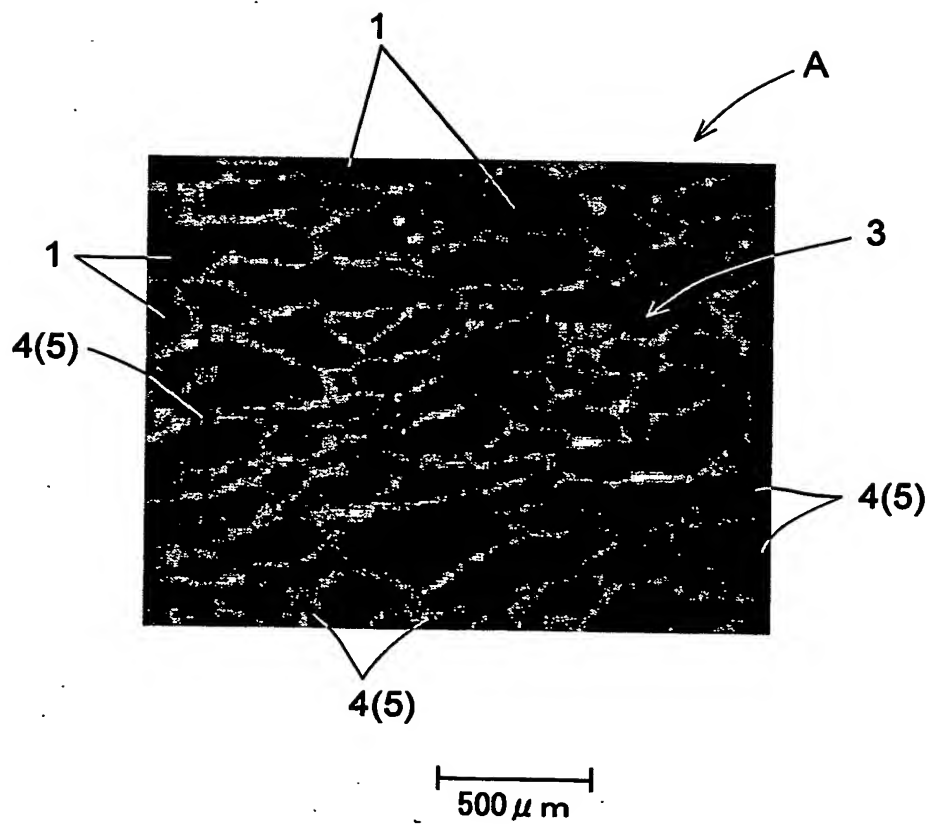
8. 前記金属皮膜(5)が、Ni皮膜、Ni系合金皮膜、Ni系複合皮膜、Cu皮膜、Cu系合金皮膜、Cu系複合皮膜、Au皮膜、Pt皮膜、Pt系合金皮膜、Pd皮膜、Rh皮膜、および、Ru皮膜の群の中から選ばれたひとつの皮膜である請求項4～6のいずれか1項記載の金属樹脂複合体の製造方法。

9. 前記金属皮膜(5)が、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-Bの群の中から選ばれたひとつの皮膜である請求項4～6のいずれか1項記載の金属樹脂複合体の製造方法。

10. 前記金属以外の微粒子(6)が、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ABS樹脂、ポリアミド(PA)、ポリスルホン(PSU)、AS樹脂、ポリスチレン(PS)、塩化ビニリデン樹脂(PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル(PFE)、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素(C)、触媒担持微粒子、及び、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつである請求項5又は6記載の金属樹脂複合体の製造方法。

1/5

FIG.1

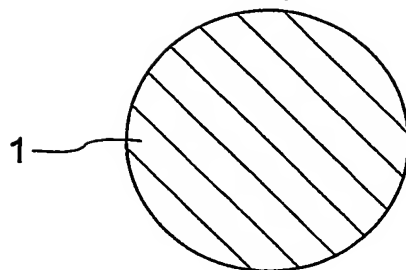




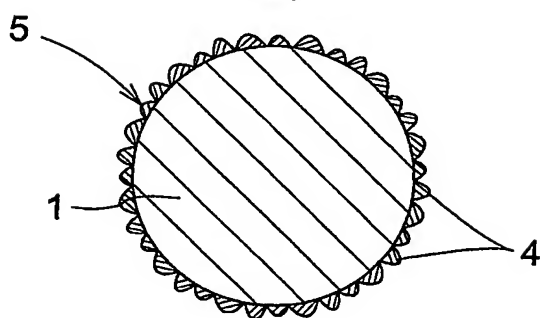
2/5

FIG.2

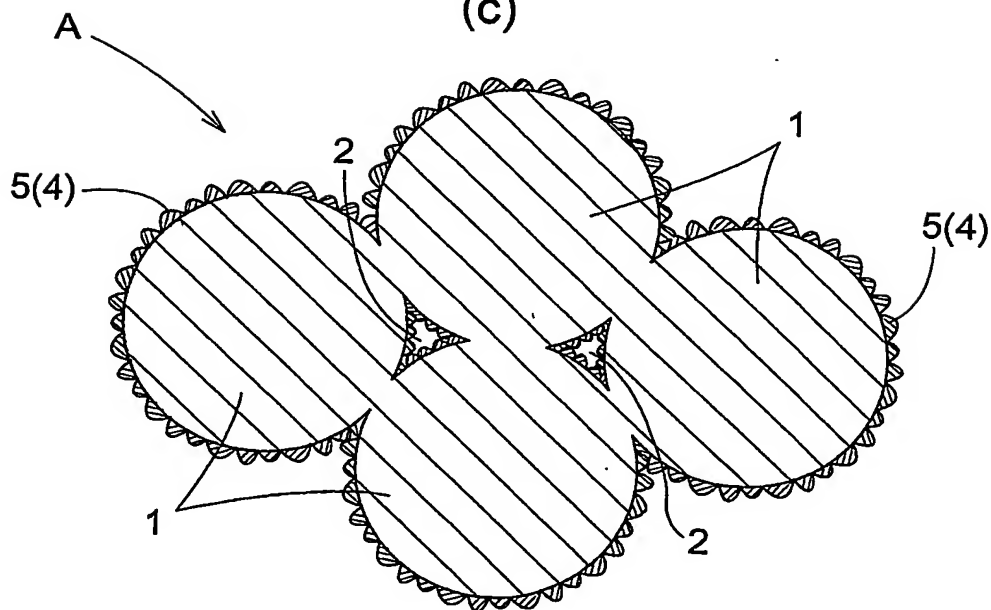
(a)



(b)

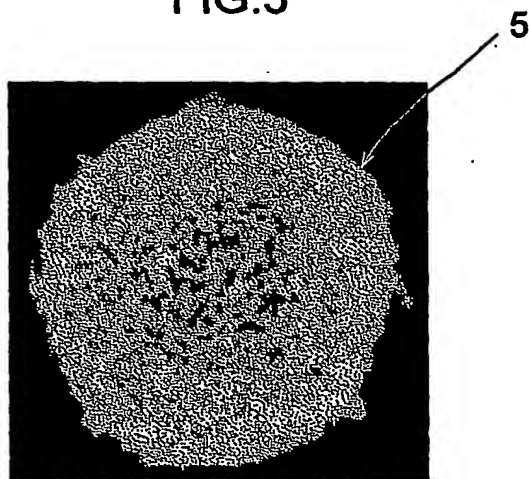


(c)



3/5

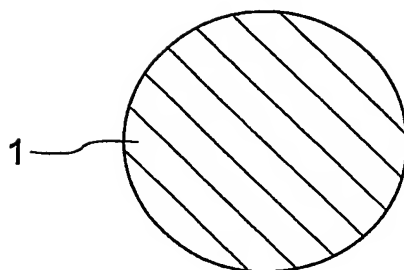
FIG.3



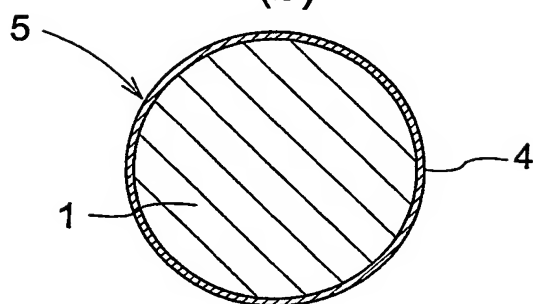
4/5

FIG.4

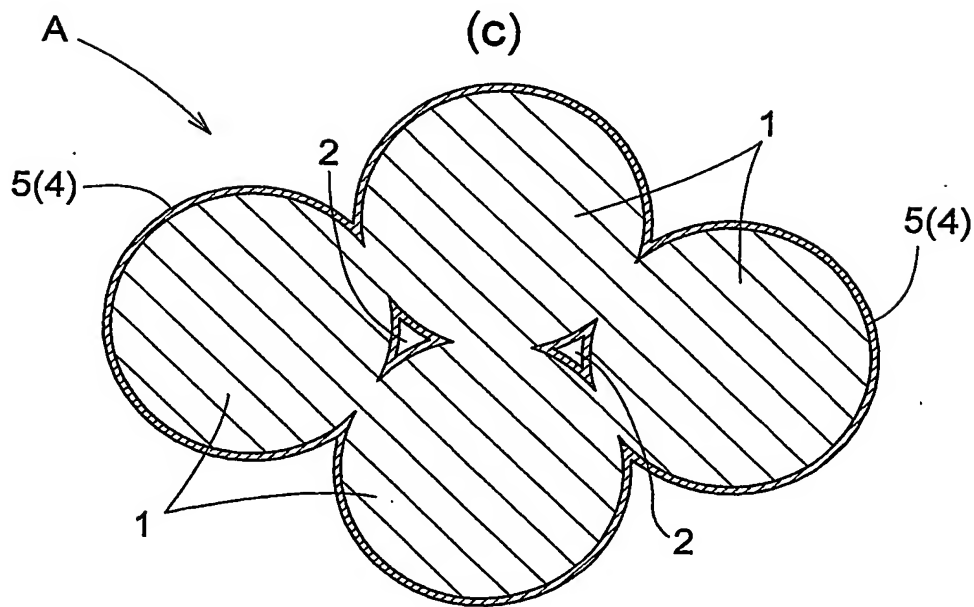
(a)



(b)

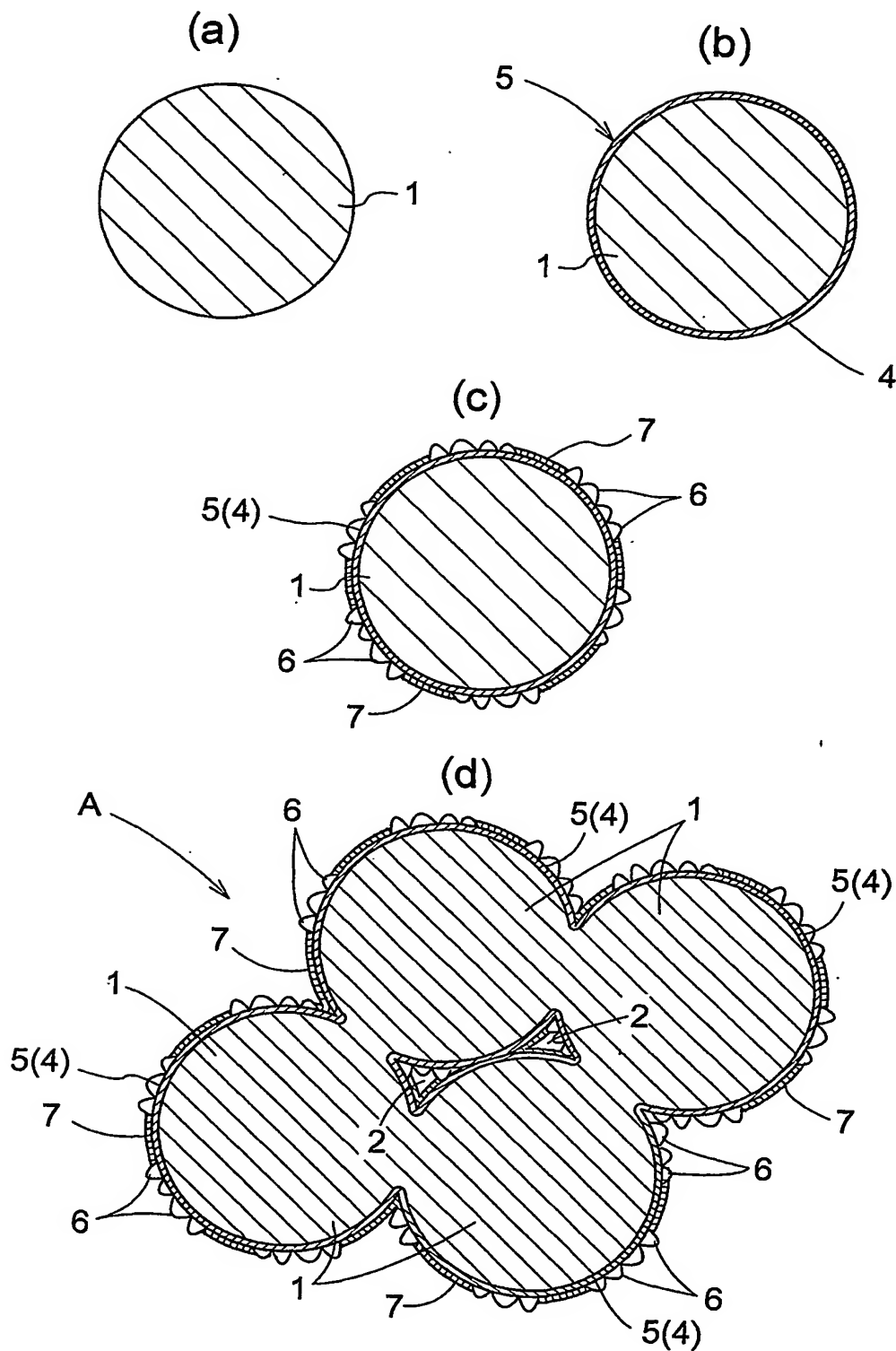


(c)



5/5

FIG.5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13448

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C18/16, H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C18/16, 18/52, H01M4/86, C25D5/56, 15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-96771 B2 (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 30 November, 1994 (30.11.94), (Family: none)	1-10
A	JP 7-314439 A (Yuichi NAKAMURA), 05 December, 1995 (05.12.95), (Family: none)	1-10
A	JP 2000-294236 A (Kiyokawa Mekki Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 October, 2000 (20.10.00), (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 November, 2003 (12.11.03)

Date of mailing of the international search report  
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13448

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5874168 A (KIYOKAWA PLATING IND. CO., LTD.), 23 February, 1999 (23.02.99), & JP 9-106817 A	1-10
A	US 6306339 B1 (KIYOKAWA PLATING IND. CO., LTD.), 23 October, 2001 (23.10.01), & JP 11-50169 A	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C23C18/16, H01M4/86

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C23C18/16, 18/52, H01M4/86, C25D5/56, 15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 6-96771 B2 (日本化学工業株式会社) 1994. 11. 30 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 7-314439 A (中村裕一) 1995. 12. 05 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2000-294236 A (清川メッキ工業株式会社) 2000. 10. 20 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E

9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5874168 A (KIYOKAWA PLATING IND CO LTD) 1999.02.23 & JP 9-106817 A	1-10
A	US 6306339 B1 (KIYOKAWA PLATING IND CO LTD) 2001.10.23 & JP 11-50169 A	1-10



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**